

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3708332 A1

⑤ Int. Cl. 4:
C07C 11/04
C10G 47/00

⑳ Aktenzeichen: P 37 08 332.5
㉑ Anmeldetag: 14. 3. 87
㉒ Offenlegungstag: 22. 9. 88

Beauftragteigentum

DE 3708332 A1

㉓ Anmelder:
EC Erdölchemie GmbH, 5000 Köln, DE

㉔ Erfinder:
Loux, Jean-Pierre, Dipl.-Chem. Dr.; Felderer,
Wolfgang, 4047 Dormagen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉕ Verfahren zur thermischen Umwandlung von Ethylen

Ethylen kann in einem technisch brauchbaren Umfang thermisch umgewandelt werden, wenn man das Ethylen im Gemisch mit Naphtha den für Naphtha üblichen Bedingungen im Steamcracker unterwirft. Der Anteil Ethylen beträgt 10 bis 80 Gew.-%; der Rest ist im wesentlichen Naphtha.

DE 3708332 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur thermischen Umwandlung von Ethylen in einem Steamcracker, dadurch gekennzeichnet, daß man das Ethylen im Gemisch mit Naphtha, wobei neben 10–80 Gew.-% Ethylen im wesentlichen Naphtha vorliegt, den für Naphtha üblichen Bedingungen im Steamcracker unterwirft.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch 10–60 Gew.-% Ethylen enthält.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch 20–55 Gew.-% Ethylen enthält.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß neben Naphtha höhersiedende Rohölfractionen bis zum leichten Gasöl verwendet werden.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß recycelte Nebenprodukte einer petrochemischen Anlage bis zu 50 Gew.-% des eingesetzten Naphtha verwendet werden.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermischen Umwandlung von Ethylen in einem technisch brauchbaren Umfang in einem Steamcracker.

Ethylen wird bereits seit langem durch Spaltung von gesättigten Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen und in Gegenwart von Wasserdampf erzeugt. Es dient im wesentlichen zur Polyethylen-Herstellung. Diese Spaltung ist ein sehr vielschichtiger Vorgang, der von vielen Parametern beeinflusst wird, hauptsächlich von der Spalttemperatur, der Verweilzeit im Spaltofen (Cracker), aber auch von der Art der Ausgangsstoffe, dem Anteil des zugemischten Wasserdampfes, dem Absolutdruck im Spaltofen und von anderen Einflüssen, wie der fortschreitenden Verkokung des Spaltofens usw. (Erdöl und Kohle/Erdgas/Petrochemie 20 (2), 82 (1967)). Zur Optimierung der Spaltung ist man daher auf Modellvorstellungen, auf Schätzungen oder auf Versuche angewiesen.

Im allgemeinen versucht man die Spaltung so zu lenken, daß die Ausbeute an Ethylen maximiert wird. Das Ethylen kommt dieser Tendenz entgegen, da es ein sehr stabiles Molekül ist, das im Spaltofen offenbar nur im geringen Maße weiter umgesetzt wird. Neben Ethylen entstehen hauptsächlich Wasserstoff, Methan, Acetylen, Ethan, Propan, Propylen, C₄-Kohlenwasserstoffe (Paraffine, Olefine, Diolefine), C₅- und höhere Kohlenwasserstoffe, Aromaten und Koks.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die komplexe thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen zu verstehen. Die umfangreiche Literatur und die Ergebnisse für verschiedene Kohlenwasserstoffe sind jedoch nur schwer miteinander zu vergleichen.

So wurden in Ind. Eng. Chem. 46 (2), 258 (1954) Ethan, Ethylen, Propan und Propylen einzeln und als Gemisch bei 816°C und verschiedenen Verweilzeiten ohne Zusatz von Wasserdampf gespalten. Hierbei zeigte sich, daß Ethylen unter den genannten Stoffen am stabilsten ist. Die Umwandlungsrate steigt zwar mit längerer Verweilzeit im Spaltofen, wobei aber gleichzeitig der Koksanteil stark ansteigt. Die Verlängerung der Verweilzeiten führt bei Ethylen im Rahmen seiner Umwandlungsrate zu unerwünschtem Methan und Wasserstoff, denen die wasserstoffarmen Aromaten gegenüberstehen. Propylen, C₄-Kohlenwasserstoffe und C₅-Kohlenwasserstoffe werden bei den hohen Verweilzeiten nur in untergeordnetem Maße gebildet. Im Fall von Kohlenwasserstoff-Mischungen mit steigenden Anteilen an Ethylen werden trotz langer Verweilzeiten von ca. 6,5 Sekunden bei ansteigender Koksbildung keine zusätzlichen Mengen an Aromaten gebildet, wie dies vom reinen Ethylen her zu erwarten gewesen wäre; dies wird mit einer Inhibierung durch die anwesenden Paraffine erklärt.

Nach Erdöl und Kohle (loc. cit.) werden beim Einsatz von Leichtbenzin durch Temperaturerhöhung, durch Vergrößerung der Verweilzeit und durch Erhöhung des Dampfanteils die Bedingungen für die Bildung von Ethylen verbessert. Eine Erhöhung des Druckes senkt dagegen die Ausbeute an Ethylen, Propylen und C₄-Kohlenwasserstoffen.

In Ind. Eng. Chem. Fundam. 11 (2), 233 (1972) wird die Hochtemperaturpyrolyse von Ethan und n-Butan unter Zusatz von Ethylen und die dabei erzielbare Ausbeute an Propylen mit Hilfe von Computerprogrammen gedeutet. Als einziges Zersetzungsprodukt von Ethylen wird dabei Acetylen beobachtet. Insgesamt wird mehr Ethylen im System gebildet als verbraucht. Das zugesetzte Ethylen wird als homogener Katalysator bei der Bildung von Propylen angesehen.

Auf Ergebnissen von Computerberechnungen beruhen die Aussagen in US 45 48 706. Während jedoch im allgemeinen das Ziel der Hochtemperaturspaltung von Kohlenwasserstoffen in der Erhöhung der Ausbeute von Ethylen und Propylen besteht, ist die Aufgabe von US 706 die Gewinnung größerer Mengen an höhermolekularen Produkten (Pyrolysebenzin). Die Beispiele bestehen aus 15 Berechnungen des Computer-Simulationsmodells SPYRO bei 805°C bzw. 827°C und einem Druck von 1,36 bzw. 2,18 bar am Reaktorausgang. Anhand verschiedener zugrundegelegter Einsatzströme (Ethan, Propan, Ethan/Propan und deren Gemische mit Ethylen, Propylen, Ethylen/Propylen oder Butadien-1,3) wird sodann als Ergebnis eine erfolgreichere Fahrweise bei höherem Reaktorausgangsdruck abgeleitet; der höhere Druck liegt gemäß Beschreibung und Ansprüchen mindestens 30%, bevorzugt mindestens 100%, besonders bevorzugt mindestens 300% über dem sonst üblichen Reaktorausgangsdruck. Vergleicht man die in Tabellenform mitgeteilten Ergebnisse mit der Aufgabe, nämlich der Erhöhung der Ausbeute an C₅- und höheren Kohlenwasserstoffen, so stellt man fest, daß in keinem Fall der C₂-C₃-Paraffine, bzw. deren Gemische mit C₂-C₄-Olefinen, eine absolute Ausbeute erreicht wird, die an die des Naphtha-Spaltspektrums heranreicht; im allgemeinen sind diese Ausbeuten eine Größenordnung kleiner als die beim Naphtha. Die Verbesserung der Ausbeuten an C₅- und höheren Kohlenwasserstoffen bei vergrößertem Druck betragen zum Teil zwar über 100%, jedoch ausgehend von dem sehr niedrigen Niveau, während die Ausbeute an C₅- und höheren Kohlenwasserstoffen bei Naphtha nahezu unverändert ist (von -4% bis +5%).

Vergleicht man Beispiel 13 von US'706, worin ein Ethan/Ethylen-Gemisch gespalten wird, mit Beispiel 14 (reines Ethan), so fällt in Beispiel 13 der hohe Gehalt an restlichem Ethan auf, der eine Inhibierung der Ethanspaltung durch das Ethylen anzeigt. In gleicher Weise wird eine Inhibierung der Propanspaltung durch Propylen bewirkt (Beispiele 10 und 15). Die ansonsten in petrochemischen Anlagen in gesonderten Ofen durchgeführte erfolgreiche Spaltung von Ethan bzw. Propan (statt diese zu verbrennen) wird dagegen durch die Beispiele 14 bzw. 15 von US'706 bekräftigt.

Es war nun sehr überraschend, daß Ethylen, dessen hohe Stabilität und schwieriges Verhalten bei der Spaltung bekannt waren, erfolgreich umgewandelt werden kann, wenn diese Umwandlung in einem Ethylen/Naphtha-Gemisch unter den für Naphtha üblichen Bedingungen in einem Steamcracker vorgenommen wird.

Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur thermischen Umwandlung von Ethylen in einem Steamcracker, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Ethylen im Gemisch mit Naphtha, wobei neben 10–80 Gew.-% Ethylen im wesentlichen Naphtha vorliegt, den für Naphtha üblichen Bedingungen im Steamcracker unterwirft.

Die für Naphtha bzw. LDF üblichen Bedingungen im Steamcracker, die erfindungsgemäß ebenfalls eingehalten werden, sind:

- a) eine mittlere Rohraustrittstemperatur von 790 bis 910°C,
- b) ein Reaktoraustrittsdruck von 1 bis 2,5 bar absolut;
- c) eine mittlere Verweilzeit von 0,05 bis 1 Sekunde;
- d) ein Verhältnis Wasserdampf zu Naphtha von 0,2 bis 1,0.

Eine Erhöhung der Rohraustrittstemperatur oder des Reaktoraustrittsdruckes bedeutet grundsätzlich eine Verschärfung der Spaltbedingungen und führt damit zu einer kleinen Erhöhung der Umwandlungsrate; diese Verschärfung der Spaltbedingungen führt jedoch andererseits auch zu einer schnelleren Verkokung des Reaktors und wird weiterhin bei Naphtha aus dem Grunde negativ gesehen, weil die Ausbeuten an Propylen, Butadien-1,3 und Butenen gesenkt werden.

Erfindungsgemäß werden Gemische eingesetzt, die 10–80 Gew.-%, bevorzugt 10–60 Gew.-%, besonders bevorzugt 20–55 Gew.-% Ethylen enthalten. Der Rest zu 100 Gew.-% ist im wesentlichen Naphtha. Ein Anteil von recyclierten Nebenprodukten einer petrochemischen Anlage bis zu 50 Gew.-% des eingesetzten Naphtha ist für das erfindungsgemäße Verfahren unschädlich.

Mit dem Begriff Naphtha wird dem allgemeinen Sprachgebrauch gefolgt, demzufolge hierunter Kohlenwasserstoff-/Rohöl-Fractionen zu verstehen sind, die innerhalb des Bereiches von etwa 30 bis 180°C siedend und hauptsächlich C₅–C₁₂-Kohlenwasserstoffe mit untergeordneten Mengen der angrenzenden C-Atomzahlen enthalten. Neben Naphtha können im erfindungsgemäßen Verfahren auch höhersiedende Rohöl-Fractionen bis hin zum leichten Gasöl (Siedebereich bis 350°C) eingesetzt werden.

In bevorzugter Weise enthält das Einsatzmaterial nur Ethylen und Naphtha.

Bei der Spaltung von Naphtha allein im Steamcracker mit Kurzzeitöfen erhält man als Spaltprodukte etwa 25–28% Ethylen (in Ultrakurzzeitöfen bis 33%), welches ursprünglich das Hauptziel der Spaltung war. Daneben entstehen, wie oben bereits angeführt, Acetylen, Propylen, Butadien-1,3, Butene, C₅-Kohlenwasserstoffe (gesättigte, olefinische und diolefinische) und höhere Kohlenwasserstoffe, zu denen Aromaten zählen, wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Styrol. Weiterhin entstehen die an sich unerwünschten leichten Spaltprodukte Wasserstoff, Methan, Ethan, Propan und Butane sowie geringe Mengen höhersiedendes Cracköl. Die C₅- und höheren Kohlenwasserstoffe mit Ausnahme des Cracköls werden vielfach auch als Crackbenzin charakterisiert. Ein unvermeidliches Spaltprodukt ist ferner der sich an den Rohren des Crackers abscheidende Koks, der zu regelmäßigen Unterbrechungen des Crackverfahrens zwingt.

Will man im wirtschaftlich günstigen Bereich des Steamcrackers arbeiten, bestehen nur geringe Bewegungsmöglichkeiten, um das genannte Spektrum der Spaltprodukte zu beeinflussen. Die in der jüngeren Vergangenheit verstärkt eingetretene Verwertung von Propylen und C₄-Olefinen sowie von Butadien-1,3 hat jedoch zu einer Verschiebung der preislichen Bewertung der Spaltprodukte geführt, insbesondere wenn das Ethylen-Angebot ausreichend war. Bei einem Überangebot an Ethylen blieb nur dessen Verbrennung und damit als Ergebnis nur der Heizwert von Ethylen. Es bestand daher der Wunsch nach einem anderen Produktspektrum, wobei die genannten Stoffe Propylen und C₄-Kohlenwasserstoffe im Vordergrund standen und die C₅- und höheren Kohlenwasserstoffe sowie die Aromaten zwar nicht ausdrücklich nachgefragt waren, aber als Erlös bringende Wertstoffe mitgenommen wurden.

Diesem lang gehegten Wunsch kommt das erfindungsgemäße Verfahren entgegen, indem es eine überraschende, aber höchst sinnvolle Verwendung von überschüssigem Ethylen aufzeigt und dabei zusätzliche Wertstoffe der obengenannten Art zu produzieren erlaubt.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat darüber hinaus noch einen weiteren Vorteil: Für den Fall, daß bei begrenztem Ethylenabsatz der Cracker und der Zerlegungsteil (Destillation) der Spaltprodukte im Unterlastbereich gefahren werden müssen, bietet das erfindungsgemäße Verfahren mit dem zusätzlichen Einsatz von Ethylen die Möglichkeit, wieder stärker an den wirtschaftlich günstigsten Vollastbereich heranzukommen.

Besonders vorteilhaft ist diese Möglichkeit des zusätzlichen Ethyleneinsatzes für den Rohgas-Verdichter, der häufig nur innerhalb sehr kleiner Schwankungsbreiten, die dem Vollastbereich entsprechen, gefahren werden kann; beim Arbeiten im Unterlastbereich muß daher dieser Rohgas-Verdichter durch Umblasen eines Teils des Rohgases künstlich im Vollastbereich gehalten werden. Diese recht hohen Umblasungskosten werden ebenfalls erfindungsgemäß vermieden.

Bei der erfindungsgemäßen Umwandlung von Ethylen in Gegenwart von Naphtha kann man die dem ansonsten stabilen Ethylen innewohnende chemische Energie nutzbringend gewinnen, wodurch die Heizkosten niedrig gehalten werden können. Eine erhöhte Koksbildung wurde im erfindungsgemäßen Verfahren, verglichen mit

der sonst üblichen Naphtha-Spaltung, nicht beobachtet.

Die gegenseitige Beeinflussung von Ethylen einerseits und Naphtha andererseits ist nicht bekannt und wird bei der Komplexität der sich abspielenden Reaktionen möglicherweise nicht vollständig aufzuklären sein. Zur makroskopischen Darstellung der Ergebnisse des erfindungsgemäßen Verfahrens wird daher angenommen, daß das Naphtha-Spaltenspektrum unverändert bleibt; alle Veränderungen im Spaltspektrum werden demzufolge dem eingesetzten Ethylen zugerechnet. Dieses Vorgehen sei beispielhaft anhand folgender typischer Zahlen erläutert:

Bei der Spaltung von Naphtha entstehen typischerweise die oben bereits genannten 25–28% Ethylen (Gewichtsprozent, bezogen auf alle Spaltprodukte). Unter der Annahme, daß gemeinsam mit dem Naphtha eingespeistes Ethylen keiner Umwandlung unterliegt, müßte man daher bei einer Mischung Naphtha:Ethylen = 50:50 Gew.-% die Hälfte des obigen Ethylenwertes, nämlich 12,5–14% und zusätzlich die 50% des miteingespeisten Ethylens, also einen Ethylenanteil von 62,5–64% in den Spaltprodukten eines solchen Einspeisungsgemisches erwarten.

Tatsächlich unterliegt das Ethylen jedoch trotz seiner großen Stabilität einer gewissen Umwandlung, wenn man es für sich allein den üblichen Spaltbedingungen unterwirft. Dieser Umwandlungsgrad beträgt etwa 13,5%, so daß bei der Spaltung von reinem Ethylen etwa 86,5% unverändertes Ethylen wieder im Spektrum der Spaltprodukte erscheinen. Bei der angenommenen 50:50-Mischung müßte man also 12,5–14% und zusätzlich 43,25% (= die Hälfte von 86,5%) und damit als Summe 55,75–57,25% Ethylen im Spektrum der Spaltprodukte einer solchen 50:50-Mischung erwarten.

Tatsächlich und in überraschender Weise wird jedoch unter den Spaltprodukten einer solchen 50:50-Mischung ein Ethylen-Anteil von 49,1–50,6% gefunden. Zieht man hiervon die obengenannten 12,5–14%, die den aus dem Naphtha stammenden Anteil darstellen, ab, verbleibt ein der Ethylen-Spaltung zuzurechnender Anteil von 36,6% Ethylen. Das entspricht einem auf eine theoretische Spaltung von 100%igem Ethylen hochgerechnete Menge von 73,2% restlichem Ethylen und damit einer Ethylen-Umwandlung von 26,8% im Vergleich zu dem obengenannten tatsächlich beobachteten 13,5% bei der realen Spaltung von 100%igem Ethylen. Diese lediglich beispielhaften Zahlen zeigen somit eine Erhöhung der Ethylenumwandlung im erfindungsgemäßen Verfahren von etwa 100% gegenüber der realen Ethylenumwandlung beim Einsatz von 100%igem Ethylen. Eine solche Erhöhung der Ethylen-Umwandlung war nach den Kenntnissen des Standes der Technik nicht zu erwarten und ist daher überraschend. Im Gegenteil war mit Inhibierungseffekten oder bestenfalls mit einem neutralen Verhalten des zugesetzten Ethylens zu rechnen.

Die erfindungsgemäß mögliche Recyclisierung von Ethylen erlaubt schließlich eine Verschiebung des Spektrums der Crackerprodukte derart, daß weniger Ethylen, dafür aber mehr Ethan, Propylen, Butadien und Benzol entstehen. Ethan kann grundsätzlich im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens recycliciert werden und muß dann vorwiegend als potentiell Ethylen angesehen werden.

Die erhöhten Mengen an Benzol tragen ebenfalls zur Wirtschaftlichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens bei.

Im obigen Rechenbeispiel ist eine Ethylenumwandlung von 26,8% dargestellt (ähnlich Ausführungsbeispiel 3); die Produkte dieser Umwandlung bestehen ihrerseits neben anderen aus 18,6% Ethan, 19,4% Propylen, 16,2% Butadien-1,3 und 11,7% Benzol.

Beispiele

Die folgenden Beispiele sind größtenteils in einem Laborcracker durchgeführt worden; die Aussagekraft dieser Laborversuche wurde durch einige Betriebsversuche bestätigt, so daß die Laborversuche auf die betriebliche Größenordnung hochgerechnet werden können. Des weiteren liegt ein Betriebsversuch über das gemeinsame Cracken von Ethan und Ethylen vor, wobei ein Ethan/Ethylen-Gemisch aus dem Sumpf der sogenannten Ethylensäule im Rahmen der destillativen Auftrennung der Spaltprodukte eingesetzt wurde. Das Betriebsergebnis fiel tendenziell noch etwas schlechter aus als das des Laborcrackers und bestätigte die im Stand der Technik bekannten schlechten Ergebnisse der gemeinsamen Ethan/Ethylen-Spaltung.

Die Beispiele 1 bis 7 sind Laborversuche; die Beispiele 8 und 9 sind Betriebsversuche. Der Laborcracker hatte in üblicher Weise und in Analogie zum Betriebscracker Dosiereinrichtungen für die Kohlenwasserstoffe und den Prozeßdampf, eine Verdampfungszone und eine Spaltzone. Die Spaltprodukte wurden abgekühlt und zerlegt; die Fraktionen wurden gaschromatographisch analysiert. Der Austrittsdruck aus der Spaltzone betrug 1,9 bar absolut (in Beispiel 5 2,0 bar). Die übrigen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle I und die Ergebnisse in Tabelle II zusammengestellt (der Rest zu 100% ist hauptsächlich Kohlenmonoxid).

Tabelle I: Kohlenwasserstoff(KW)-Spaltung

Beispiel Nr.	Einsatz (Gew.-Anteile)	Gew.-Verhältnis H ₂ O-Dampf: KW	Spalttemp. (°C)	
1	1 Ethylen	0,4	830	5
2	0,5 Ethylen + 0,5 Ethan	0,4	830	
3	0,5 Ethylen + 0,5 Naphtha	0,4	830	
4	0,6 Ethylen + 0,4 Naphtha	0,4	830	10
5	0,6 Ethylen + 0,4 Naphtha	0,4	830	
6	0,6 Ethylen + 0,4 Naphtha	0,4	840	
7	0 Ethylen + 1 Naphtha	0,4	830	
8	0,2 Ethylen + 0,8 Naphtha	0,38	846	
9	0,28 Ethylen + 0,72 Ethan	0,95	846	15

Tabelle II: Spaltprodukte in Gew.-%

	Beispiel-Nr.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
H ₂	0,20	-0,32	0,38	0,39	0,39	0,48	0,96	0,32	-0,07	
CH ₄	0,79	2,05	1,33	1,53	1,39	1,78	16,38	0,92	3,43	25
C ₂ H ₂	0,30	0,37	0,41	0,42	0,41	0,41	0,31	0,79	1,32	
C ₂ H ₄	86,46	76,96	73,27	74,47	73,70	72,92	27,05	73,54	69,04	
C ₂ H ₆	2,05	11,66	4,98	4,60	4,86	4,30	4,44	5,62	17,11	
C ₂ H ₄ + C ₂ H ₆	88,51	88,62	78,25	79,07	78,56	77,22	31,49	79,16	86,15	
C ₃ H ₆	2,17	2,58	5,18	4,60	4,79	4,71	14,06	5,49	1,79	30
C ₃ , gesamt	2,33	2,85	5,60	5,04	5,18	5,02	15,06	6,66	2,17	
C ₄ H ₆ -1,3	4,09	3,32	4,33	4,52	4,44	4,41	3,80	3,97	3,76	
C ₄ , gesamt	4,55	4,08	4,49	4,87	4,72	4,43	7,68	4,17	4,02	
Cyclo- pentadien	0,74	0,67	1,58	1,50	1,52	1,66	1,74	1,57	-	
C ₅ , gesamt	1,39	1,21	2,66	2,55	2,54	2,54	3,85	2,85	1,58	35
Benzol	0,90	0,75	3,12	2,93	3,15	3,90	8,22	2,66	1,27	
Styrol	0,07	0,04	0,57	0,47	0,48	0,66	1,39	0,72	-	
Krackbenzin	3,01	2,38	7,77	7,32	7,49	8,54	23,10	7,34	2,86	
Kracköl	0,30	-0,07	1,75	1,33	1,79	2,00	4,99	0,61	-	40

- Leerseite -